

DOCKET NO.: 258627US0PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Till ADRIAN et al.
SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION
FILED: HERewith
INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/04435
INTERNATIONAL FILING DATE: April 29, 2003
FOR: CONTINUOUS ISOLATION OF BUTENES FROM A C4 FRACTION

**REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION**

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Germany	102 19 375.4	30 April 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/04435. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.



Norman F. Oblon
Attorney of Record
Registration No. 24,618
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

BEST AVAILABLE COPY

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

From the INTERNATIONAL BUREAU

**NOTIFICATION CONCERNING
SUBMISSION OR TRANSMITTAL
OF PRIORITY DOCUMENT**

(PCT Administrative Instructions, Section 411)

To:

ISENBRUCK, Günter
Isenbruck, Bösl, Hörschler,
Wichmann, Huhn
Theodor-Heuss-Anlage 12
68165 Mannheim
Germany

Date of mailing (day/month/year) 01 July 2003 (01.07.03)	11 July 2003 (11.07.03)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference B01/0906PC	Frist: Verfrist: WV:	
International application No. PCT/EP03/04435	International filing date (day/month/year) 29 April 2003 (29.04.03)	
International publication date (day/month/year) Not yet published	Priority date (day/month/year) 30 April 2002 (30.04.02)	
Applicant BASF AKTIENGESELLSCHAFT et al		

- The applicant is hereby notified of the date of receipt (except where the letters "NR" appear in the right-hand column) by the International Bureau of the priority document(s) relating to the earlier application(s) indicated below. Unless otherwise indicated by an asterisk appearing next to a date of receipt, or by the letters "NR", in the right-hand column, the priority document concerned was submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b).
- This updates and replaces any previously issued notification concerning submission or transmittal of priority documents.
- An asterisk(*) appearing next to a date of receipt, in the right-hand column, denotes a priority document submitted or transmitted to the International Bureau but not in compliance with Rule 17.1(a) or (b). In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.
- The letters "NR" appearing in the right-hand column denote a priority document which was not received by the International Bureau or which the applicant did not request the receiving Office to prepare and transmit to the International Bureau, as provided by Rule 17.1(a) or (b), respectively. In such a case, **the attention of the applicant is directed** to Rule 17.1(c) which provides that no designated Office may disregard the priority claim concerned before giving the applicant an opportunity, upon entry into the national phase, to furnish the priority document within a time limit which is reasonable under the circumstances.

<u>Priority date</u>	<u>Priority application No.</u>	<u>Country or regional Office or PCT receiving Office</u>	<u>Date of receipt of priority document</u>
30 April 2002 (30.04.02)	102 19 375.4	DE	06 June 2003 (06.06.03)

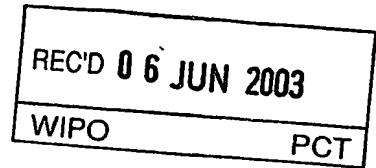
The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No. (41-22) 338.89.70

Authorized officer

M-Chr. GUILLEMOT (Fax 338 8970)

Telephone No. (41-22) 338 9838

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**PRIORITY
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)**Prioritätsbescheinigung über die Einreichung
einer Patentanmeldung**

Aktenzeichen: 102 19 375.4

Anmeldetag: 30. April 2002

Anmelder/Inhaber: BASF Aktiengesellschaft,
Ludwigshafen/DE

Bezeichnung: Kontinuierliches Verfahren zur Gewinnung
von Butenen aus einem C4-Schnitt

IPC: C 07 C 7/08

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 15. Mai 2003
Deutsches Patent- und Markenamt
Der Präsident
Im Auftrag

wenner,

BASF Aktiengesellschaft

30. April 2002
B01/0906 IB/HKE/arw

5 Kontinuierliches Verfahren zur Gewinnung von Butenen aus einem C₄-Schnitt

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Gewinnung von Butenen aus einem C₄-Schnitt durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel.

Der Begriff C₄-Schnitt bezeichnet Gemische von Kohlenwasserstoffen mit überwiegend 4 Kohlenstoffatomen pro Molekül. C₄-Schnitte werden beispielsweise bei der Herstellung von Ethylen und/oder Propylen durch thermisches Spalten einer Petroleumfraktion wie verflüssigtes Petroleumgas, Leichtbenzin oder Gasöl erhalten. Weiterhin werden C₄-Schnitte bei der katalytischen Dehydrierung von n-Butan und/oder n-Buten erhalten. C₄-Schnitte enthalten in der Regel Butane, n-Buten, Isobuten, 1,3-Butadien, daneben geringe Mengen an sonstigen Kohlenwasserstoffen, sowie Butine, insbesondere 1-Butin (Ethylacetylen) und Butenin (Vinylacetylen). Dabei beträgt der 1,3-Butadiengehalt im allgemeinen 10 bis 80 Gew.-%, vorzugsweise 20 bis 70 Gew.-%, insbesondere 30 bis 60 Gew.-%, während der Gehalt an Vinylacetylen und Ethylacetylen im allgemeinen 5 Gew.-% nicht übersteigt.

Die Auftrennung von C₄-Schnitten ist wegen der geringen Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der Komponenten ein kompliziertes destillationstechnisches Problem. Daher wird die Auftrennung durch eine sogenannte Extraktivdestillation durchgeführt, d.h. eine Destillation unter Zugabe eines selektiven Lösungsmittels (auch als Extraktionsmittel bezeichnet), das einen höheren Siedepunkt als das aufzutrennende Gemisch aufweist und die Unterschiede in den relativen Flüchtigkeiten der aufzutrennenden Komponenten erhöht.

Es sind eine Vielzahl von Verfahren zur Auftrennung von C₄-Schnitten mittels Extraktivdestillation unter Verwendung von selektiven Lösungsmitteln bekannt. Ihnen ist gemeinsam, dass sich durch Gegenstromführung des aufzutrennenden C₄-Schnittes in

Dampfform mit dem flüssigen selektiven Lösungsmittel bei geeigneten thermodynamischen Bedingungen, in der Regel bei niedrigen Temperaturen, häufig bei Raumtemperatur oder bei geringfügig erhöhter Temperatur und bei Normaldruck das selektive Lösungsmittel mit den Komponenten aus dem C₄-Schnitt belädt, zu denen es eine
5 höhere Affinität hat, d.h. mit ungesättigten oder mehrfach ungesättigten Komponenten, wogegen die gesättigten Komponenten in der Dampfphase verbleiben und als Kopfstrom abgezogen werden. Aus dem beladenen Lösungsmittelstrom werden anschließend unter geeigneten thermodynamischen Bedingungen, d.h. bei höherer Temperatur und/oder niedrigerem Druck gegenüber dem ersten Verfahrensschritt in einem oder mehreren
10 weiteren Verfahrensschritten die ungesättigten oder mehrfach ungesättigten Komponenten fraktioniert freigesetzt, d.h. aus dem selektiven Lösungsmittel ausgegast. Das entgaste Lösungsmittel wird, nach Abkühlung desselben, in der Regel über einen Wärmeverbund, wobei die Wärme zur Temperaturerhöhung des der Ausgasung zuzuführenden Feedstroms genutzt wird, in den ersten Verfahrensschritt, d.h. zur Extraktivdestillation des C₄-Schnittes
15 recycelt. Derartige Verfahren sind beispielsweise aus DE-A 198 188 10 oder DE-A 27 24 365 bekannt.

Demgegenüber war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zur Gewinnung von Butenen aus einem C₄-Schnitt durch Extraktivdestillation mit einem selektiven
20 Lösungsmittel bereitzustellen, das besonders effizient und wirtschaftlich ist. Insbesondere sollen bei diesem Verfahren die benötigten Energiemengen und die Investitionskosten gering sein.

Die Lösung geht aus von einem kontinuierlichen Verfahren zur Gewinnung von Butenen aus einem Butane, Butene und gegebenenfalls Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffe
5 enthaltenden C₄-Schnitt durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel, wobei der C₄-Schnitt in einer ersten Verfahrensstufe I in einer Waschzone, der der C₄-Schnitt gasförmig im unteren Bereich und das selektive Lösungsmittel flüssig im oberen Bereich derselben zugeführt werden, in einen die Butane enthaltenden Kopfstrom und einen
30 Sumpfstrom, enthaltend das mit den Butenen und gegebenenfalls Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffen beladenen selektiven Lösungsmittel aufgetrennt wird, und wobei der Sumpfstrom in einer zweiten Verfahrensstufe II in einer Ausgaserzone, der über einen Sumpfverdampfer Energie zugeführt wird, bei erhöhter Temperatur und/oder erniedrigtem Druck gegenüber der Waschzone in einen die Butene und gegebenenfalls Spuren sonstiger
35 Kohlenwasserstoffe enthaltenden Kopfstrom und einen das selektive Lösungsmittel

enthaltenden Sumpfstrom aufgetrennt wird, wobei die Wärme des Sumpfstroms aus der Ausgaserzone zur Temperaturerhöhung in der Ausgaserzone genutzt wird.

Die Erfindung ist dadurch gekennzeichnet, dass aus der Ausgaserzone von einer Trennstufe, die eine oder mehrere Trennstufen unterhalb der Zuführung des Sumpfstroms aus der Waschzone liegt, die Flüssigkeit oder ein Teilstrom der Flüssigkeit aus der Ausgaserzone abgezogen, durch indirekten Wärmeaustausch mit dem heißen Sumpfstrom aus der Ausgaserzone erwärmt und/oder verdampft und auf derselben Trennstufe oder oberhalb derselben in die Ausgaserzone zurückgeführt wird, wobei die Trennstufe, von der die Flüssigkeit oder der Flüssigkeitsteilstrom abgezogen wird, dergestalt gewählt wird, dass der Gesamtenergiebedarf in den Verfahrensstufen I und II minimal ist.

Das vorliegende Verfahren ist grundsätzlich auf jeden C₄-Schnitt anwendbar, besonders vorteilhaft sind jedoch C₄-Schnitte als Ausgangsgemisch einsetzbar, die einen relativ hohen Anteil an Butenen aufweisen.

Als Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffe werden vorliegend Gewichtsanteile sonstige Kohlenwasserstoffe verstanden, die im nachfolgenden Einsatz der aus dem C₄-Schnitt gewonnenen Produkte nicht spezifikationschädlich sind.

Vorteilhaft einsetzbar sind beispielsweise C₄-Schnitte aus der Erdölraffinerie, aus sogenannten FCC-Crackern (Fluidized Catalytic Cracking), die in der Regel eine Zusammensetzung von 20 bis 70 Gew.-% an Butanen, 30 bis 80 Gew.-% an Butenen, Rest sonstige C₃-C₅-Kohlenwasserstoffe aufweisen, besonders bevorzugt C₄-Schnitte mit 42 Gew.-% Butanen, 56 Gew.-% Butenen und 2 Gew.-% sonstigen C₃-C₅-Kohlenwasserstoffen.

Ein typischer C₄-Schnitt aus einem FCC-Cracker weist die folgende Zusammensetzung in Gew.-% auf:

Propan	0,3
Propen	1,2
n-Butan	12
i-Butan	30
1-Buten	14
i-Buten	10

- 4 -

trans-Buten-2	15,5
cis-Buten-2	16,5
1,3-Butadien	0,5.

- 5 Vorteilhaft kann als C₄-Schnitt für das vorliegende Verfahren auch sogenanntes Raffinat 1 aus einer Butadienanlage eingesetzt werden, bevorzugt unmittelbar, ohne weitere Zwischenbehandlung.

- 10 In Butadienanlagen wird 1,3-Butadien aus dieses enthaltenden C₄-Schnitten gewonnen, wobei die eingesetzten C₄-Schnitte typischerweise Zusammensetzungen in Gew.-% in den nachstehenden Bereichen aufweisen:

	1,3-Butadien	10 bis 80
	Butene	10 bis 60
15	Butane	5 bis 40
	sonstige C ₄ -Kohlenwasserstoffe und	0,1 bis 5
	sonstige Kohlenwasserstoffe, insbesondere	
	C ₃ - und C ₅ -Kohlenwasserstoffe	0 bis maximal 5.

- 20 In Butadienanlagen wird der aufzutrennende C₄-Schnitt zunächst gasförmig mit dem flüssigen selektiven Lösungsmittel in einer Extraktionszone im Gegenstrom in Kontakt gebracht, wobei das 1,3-Butadien sowie weitere Kohlenwasserstoffe, für die das selektive Lösungsmittel eine höhere Affinität als für 1,3-Butadien hat, vom selektiven Lösungsmittel im wesentlichen vollständig absorbiert werden, die Komponenten, für die das selektive Lösungsmittel eine geringere Affinität hat, insbesondere die Butane und die Butene jedoch im wesentlichen in der Gasphase verbleiben. Diese Gasphase wird als Kopfstrom abgezogen und häufig als Raffinat 1 bezeichnet. Im Verfahren der DE 198 188
- 10 ist das Raffinat 1 der in den Figuren 1 und 2 mit Gbc bezeichnete Kopfstrom der Extraktivdestillationskolonne EI.

- 30 Im Verfahren der DE-A 27 24 365 ist das Raffinat 1 der Kopfstrom aus dem sogenannten Hauptwascher.

Eine beispielhafte Zusammensetzung für Raffinat 1 in Gew.-% ist nachstehend aufgeführt:

35

- 5 -

	n-Butan	17
	i-Butan	6
	1-Buten	29
	i-Buten	36
5	trans-Buten-2	6
	cis-Buten-2	6
	1,3-Butadien	≤ 0,01

10 Für die vorliegende Trennaufgabe sind selektive Lösungsmittel geeignet, deren Affinität zu Kohlenwasserstoffen mit Einfachbindungen in Richtung zu Kohlenwasserstoffen mit Doppelbindungen und weiter zu konjugierten Doppelbindungen und Dreifachbindungen zunimmt, bevorzugt dipolare, besonderes bevorzugt dipolar-aprotische Lösungsmittel. Aus apparatetechnischen Gründen werden wenig oder nicht korrosive Substanzen bevorzugt.

15 Geeignete selektive Lösungsmittel für das erfindungsgemäße Verfahren sind zum Beispiel Butyrolacton, Nitrile wie Acetonitril, Propionitril, Methoxypropionitril, Ketone wie Aceton, Furfurol, N-alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide, wie Dimethylformamid, Diethylformamid, Dimethylacetamid, Diethylacetamid, N-Formylmorpholin, N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide (Lactame) wie N-
 20 Alkylpyrrolidone, insbesondere N-Methylpyrrolidon. Im allgemeinen werden alkylsubstituierte niedere aliphatische Säureamide oder N-alkylsubstituierte cyclische Säureamide verwendet. Besonders vorteilhaft sind Dimethylformamid, Acetonitril, Furfurol und insbesondere N-Methylpyrrolidon.

25 Es können jedoch auch Mischungen dieser Lösungsmittel untereinander, zum Beispiel von N-Methylpyrrolidon mit Acetonitril, Mischungen dieser Lösungsmittel mit Colösungsmitteln wie Wasser und/oder tert.-Butylether, zum Beispiel Methyl-tert.-butylether, Ethyl-tert.-butylether, Propyl-tert.-butylether, n- oder iso-Butyl-tert.-butylether eingesetzt werden.

30 Besonders geeignet ist N-Methylpyrrolidon, vorliegend abgekürzt als NMP bezeichnet, bevorzugt in wäßriger Lösung, vorteilhaft mit 0 bis 20 Gew.-% Wasser, insbesondere mit 7 bis 10 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 8,3 Gew.-% Wasser.

35

Verfahrensstufe I

In Verfahrensstufe I wird ein C₄-Schnitt in einer Waschzone einer Extraktivdestillation unterworfen, indem der Waschzone der C₄-Schnitt gasförmig in den unteren Bereich und das selektive Lösungsmittel flüssig in den oberen Bereich derselben zugeführt werden. Hierbei findet im Gegenstrom von C₄-Schnitt und Lösungsmittel eine Auftrennung des C₄-Schnittes in einen die gesättigten Komponenten, d.h. die Komponenten, zu denen das selektive Lösungsmittel eine geringere Affinität hat, überwiegend Butane, enthaltenden Kopfstrom und einen Sumpfstrom statt, der das mit Komponenten, zu denen das selektive Lösungsmittel eine höhere Affinität gegenüber den Butanen aufweist, überwiegend Butene und gegebenenfalls weitere Kohlenwasserstoffe beladene Lösungsmittel enthält.

Die Waschzone ist in der Regel als Kolonne ausgebildet. Es gibt grundsätzlich keine Einschränkungen bezüglich der einsetzbaren trennwirksamen Einbauten derselben: es können gleichermaßen Böden, Füllkörper oder strukturierte Packungen eingesetzt werden. Die Kolonne weist vorteilhafterweise 10 bis 80, bevorzugt 20 bis 30 theoretische Trennstufen, insbesondere 26 theoretische Trennstufen auf.

Oberhalb der Zuführung für das selektive Lösungsmittel im oberen Bereich der Kolonne ist bevorzugt eine 3 bis 5 Böden umfassende Rückwaschzone vorgesehen, in der mittels des am Kopf der Kolonne kondensierten Rücklaufs Restanteile an selektivem Lösungsmittel ausgewaschen werden.

Der Kolonnendruck in der Waschzone ist abhängig von der Temperatur des Kühlmediums im Kondensator am Kolonnenkopf (Brunnenwasser, Flusswasser, Meerwasser, Kältemittel wie Flüssigpropylen, Flüssigammoniak oder Sole). Er liegt in der Regel zwischen 1 und 15, häufig zwischen 2 und 10, vorzugsweise bei 5, 4 bar. Die Temperatur in der Kolonne wird, ausgehend von den oben genannten Druckwerten, dergestalt bestimmt, dass geeignete thermodynamische Bedingungen gegeben sind, bei denen sich das selektive Lösungsmittel mit den Komponenten aus dem C₄-Schnitt belädt, zu denen es eine größere Affinität als zu den Butanen aufweist, wogegen die Butane aus dem C₄-Schnitt in der Gasphase verbleiben. Typischerweise liegt die Temperatur am Kopf der Kolonne im Bereich von etwa 30 bis 60°C.

Verfahrensstufe II

Der Sumpfstrom aus der Waschzone wird in Verfahrensstufe II in einer Ausgaserzone bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erniedrigtem Druck gegenüber der Waschzone in
5 einen die Butene und gegebenenfalls Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffe enthaltenden Kopfstrom und einen das selektive Lösungsmittel enthaltenden Sumpfstrom aufgetrennt. Hierbei wird zur Temperaturerhöhung eines aus der Ausgaserzone abgezogenen Flüssigkeitsstroms die Wärme des Sumpfstroms aus der Ausgaserzone durch indirekten Wärmeaustausch genutzt.

10 In der Ausgaserzone müssen die thermodynamischen Bedingungen dergestalt eingestellt werden, dass die Ausgasung der Kohlenwasserstoffe aus dem selektiven Lösungsmittel, insbesondere die Ausgasung der Butene und gegebenenfalls weiterer C₃-C₅-Kohlenwasserstoffe erfolgt. Hierfür sind in der Regel, sofern als selektives Lösungsmittel
15 NMP mit etwa 7 bis 10 Gew.-% Wasser eingesetzt wird, Sumpftemperaturen im Bereich von 150 bis 160°C und Drücke im Bereich von Normaldruck bis 10 bar absolut, bevorzugt von 1,5 bar absolut, erforderlich.

20 Bezüglich der apparativen Ausgestaltung handelt es sich bei der Ausgaserzone, wie auch bei der Waschzone, um eine Kolonne, die grundsätzlich mit jeder Art von trennwirksamen Einbauten ausgestattet sein kann. Bevorzugt werden trennwirksame Einbauten eingesetzt, die wenig verschmutzungsanfällig, bzw. leicht zu reinigen sind, insbesondere Böden.

Die Kolonne weist bevorzugt 1 bis 30 theoretische Trennstufen, insbesondere 2 bis 8,
5 besonders bevorzugt vier theoretische Trennstufen auf.

Analog zur Waschzone sind auch in der Ausgaserzone bevorzugt oberhalb der Zuführung des Feedstroms Rückwaschböden für mit dem Dampfstrom mitgerissenes selektives
Lösungsmittel vorgesehen, in der Regel 3 bis 5 Böden.

30 Als Sumpfstrom wird aus der Ausgaserzone A heißes selektives Lösungsmittel abgezogen. Dieses wird im Wärmeverbund, d.h. indem sein Wärmeinhalt innerhalb des Verfahrens genutzt wird, abgekühlt und in die Verfahrensstufe I, d.h. in die Waschzone recycelt.

Erfindungsgemäß wird durch eine besondere Verfahrensführung die Wärme des heißen Sumpfstroms aus der Ausgaserzone A besonders effizient genutzt, so dass der Gesamtenergiebedarf für das Verfahren minimiert wird.

- 5 Hierzu wird die Flüssigkeit oder ein Teilstrom der Flüssigkeit von einer Trennstufe aus der Ausgaserzone A abgezogen, die eine oder mehrere Trennstufen unterhalb der Zuführung des Feedstroms zur Ausgaserzone liegt, durch indirekten Wärmetausch mit dem heißen Sumpfstrom aus der Ausgaserzone erwärmt und/oder verdampft und auf gleicher Stufe, von der der Strom abgezogen wurde, in die Ausgaserzone zurückgeführt.

10

In einer bevorzugten Verfahrensvariante wird der abgezogene Flüssigkeitsstrom oder -teilstrom einer Entspannungsverdampfung unterworfen unter Erhalt einer dampfförmigen und einer flüssigen Phase und anschließend die dampfförmige und die flüssige Phase auf dieselbe Stufe zurückgeführt, von der der Flüssigkeitsstrom oder -teilstrom abgezogen wurde oder der dampfförmige Anteil des abgezogenen Flüssigkeitsstromes oder -teilstromes wird eine Stufe oberhalb der Stufe zurückgeführt, von der der Flüssigkeitsstrom oder -teilstrom abgezogen wurde.

15

20

Die Erfinder haben erkannt, dass es für jede Ausgaserzone, in Abhängigkeit von der Feedzusammensetzung, den Temperatur- und Druckbedingungen, der Trennstufenzahl sowie der vorgegebenen Spezifikation für das als Kopfstrom abgezogene Wertprodukt jeweils eine Trennstufe gibt, auf der der indirekte Wärmetausch mit dem heißen Sumpfstrom aus der Ausgaserzone am vorteilhaftesten ist, weil hierbei die von außen dem Sumpfverdampfer der Ausgaserzone die geringste Energiemenge zugeführt werden muß. Wird die Flüssigkeit von tiefer gelegenen Trennstufen abgezogen, so ist, infolge des Temperaturprofils in der Ausgaserzone, die Temperaturdifferenz zum Sumpfstrom gering und es kann somit nur wenig Wärme übertragen werden. Wird die Flüssigkeit dagegen von höher gelegenen Trennstufen abgezogen, so gilt folgende Überlegung: Die größte Wärmemenge kann, aufgrund der größten Temperaturdifferenz, zwischen dem Feedstrom zur Ausgaserzone und dem heißen Sumpfstrom übertragen werden. Dies ist jedoch ebenfalls nicht die wirtschaftlichste Nutzung der Energie des Sumpfstroms, da hier mehr Energie eingetragen wird, als für die Trenaufgabe an dieser Stelle notwendig ist. Dieses Übermaß an Energieangebot muß entweder über ein unnötig hohes Rücklaufverhältnis am Kondensator am Kopf der Ausgaserzone oder über einen zusätzlichen Kühler vernichtet werden.

30

35

Sofern das heiße Lösungsmittel durch indirekten Wärmetausch mit aus der Ausgaserzone abzogener Flüssigkeit noch nicht genügend abgekühlt ist, um in die Extraktionszone recycelt werden zu können, kann der noch verfügbare Wärmeinhalt an einer anderen Stelle im Verfahren, bevorzugt im Sumpfverdampfer der Extraktionszone der

5 Verfahrensstufe I, genutzt werden.

In einer bevorzugten Verfahrensvariante sind die Waschzone und Ausgaserzone in einer einzigen Kolonne angeordnet. Dadurch sind die Investitions- und Betriebskosten deutlich niedriger und die Anlage weist eine erhöhte Betriebssicherheit auf.

10 Die Erfindung wird im folgenden anhand einer Zeichnung sowie von Ausführungsbeispielen näher verdeutlicht.

Es zeigen im einzelnen:

15 Figur 1 die schematische Darstellung einer bevorzugten Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens,

Figur 2 die schematische Darstellung einer weiter bevorzugten Anlage, wobei die Waschzone und die Ausgaserzone in einer einzigen Kolonne

20 zusammengefaßt sind.

In den Figuren bezeichnen gleiche Bezugszeichen gleiche oder entsprechende Merkmale.

Figur 1 zeigt eine Waschzone E zur Extraktivdestillation, die als Kolonne ausgebildet ist, mit Zuführung des flüssigen Lösungsmittels LM im oberen Kolonnenbereich und Zuführung des gasförmigen C₄-Schnittes, Strom C₄, im unteren Kolonnenbereich. Aus der Kolonne wird ein überwiegend die Butane enthaltender Kopfstrom, C₄H₁₀, abgezogen und ein Sumpfstrom, der insbesondere mit Butenen und Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffen beladenes Lösungsmittel enthält, Strom LM/C₄H₈. Der Kopfstrom wird in einem

30 Kondensator W2 am Kolonnenkopf kondensiert. Bevorzugt wird ein Teil desselben als Rücklauf wieder auf den Kolonnenkopf aufgegeben. Am Kolonnensumpf ist ein Wärmetauscher W1 angeordnet. Es ist möglich, zwecks geeigneter Einstellung der Temperatur des selektiven Lösungsmittels LM, einen vorzugsweise mit Wasser betriebenen Wärmetauscher W3 vorzusehen. Der Sumpfstrom LM/C₄H₈ aus der

35 Waschzone E wird eine Ausgaserzone A, im oberen Bereich derselben, aufgegeben. Der Ausgaserzone A wird über den Sumpfverdampfer W5 von außen Energie zugeführt. Der

Kopfstrom aus der Ausgaserzone A wird im Kondensator W6 am Kolonnenkopf kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf den Kopf der Kolonne aufgegeben und im übrigen als Wertprodukt, Strom C_4H_8 , der überwiegend Butene enthält, abgezogen. Der heiße Sumpfstrom LM aus der Ausgaserzone A, der überwiegend das Lösungsmittel enthält, gibt einen Teil seines Wärmeinhalts im Wärmetauscher W4 durch indirekten Wärmetausch an die Flüssigkeit ab, die von einer Trennstufe, die unterhalb des Feedstroms liegt, aus der Ausgaserzone A abgezogen und nach Erwärmung der Ausgaserzone A derselben erneut zugeführt wird.

- 10 Figur 2 zeigt die schematische Darstellung einer Anlage, in der Waschzone E und Ausgaserzone A in einer einzigen Kolonne angeordnet sind.

Die im oberen Abschnitt einer Kolonne, der als Waschzone E ausgebildet ist, wird im oberen Bereich desselben flüssiges Lösungsmittel LM und im unteren Bereich desselben gasförmiger C_4 -Schnitt, Strom C_4 , zugeführt. Aus der Kolonne wird ein überwiegend die Butane enthaltender Kopfstrom, C_4H_{10} , abgezogen, in einem Kondensator W2 am Kolonnenkopf kondensiert und ein Teil des Kondensats als Rücklauf wieder auf den Kolonnenkopf aufgegeben. Die Flüssigkeit aus dem unteren Bereich der Waschzone E fließt in den unteren Abschnitt der Kolonne, der die Ausgaserzone A darstellt, ab.

Der Ausgaserzone A wird über den Sumpfverdampfer W5 von außen Energie zugeführt. Aus dem oberen Bereich der Ausgaserzone wird ein Strom abgezogen, in einem Kondensator W6 kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die Ausgaserzone A aufgegeben und im übrigen als Wertprodukt, Strom C_4H_8 , der überwiegend Butene enthält, abgezogen. Der heiße Sumpfstrom LM aus der Ausgaserzone A, der überwiegend das Lösungsmittel enthält, gibt einen Teil seines Wärmeinhalts im Wärmetauscher W4 durch indirekten Wärmetausch an die Flüssigkeit ab, die aus der Ausgaserzone A abgezogen und nach Erwärmung der Ausgaserzone A erneut zugeführt wird.

- 30 Als trennwirksame Einbauten sind übliche Böden, Packungen, Füllkörper und ähnliches einsetzbar.

Die Erfindung wird im folgenden anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert:

- 35 In einer Anlage wie in Figur 1 schematisch dargestellt, mit 30 theoretischen Trennstufen in einer Waschzone E wurde ein gasförmiger C_4 -Schnitt, Strom C_4 , von 13666 kg/h mit

nachstehender Zusammensetzung auf die 9. theoretische Trennstufe, bei Zählung der Trennstufen von unten nach oben in der Kolonne, sowie ein flüssiger Lösungsmittelstrom LM, mit der nachstehend aufgeführten Zusammensetzung, jeweils in Gew.-%, auf die 27. theoretische Trennstufe zugeführt.

5

Zusammensetzung des Stromes C₄:

	n-Butan	17,1
	i-Butan	6,4
10	n-Buten	27,8
	i-Buten	33,8
	trans-Buten-2	8,6
	cis-Buten-2	6,23
	1,3-Butadien	0,07

15

Zusammensetzung des Stromes LM:

	NMP	91,7
20	Wasser	8,3

Oberhalb der Zuführung des Lösungsmittelstromes LM waren in der Kolonne 3 theoretische Rückwaschböden angeordnet. Die Temperatur des Stromes C₄ betrug 41,7°C, die Temperatur des Stromes LM 34°C und der Druck am Kolonnenkopf 4,05 bar.

5

Der Kopfstrom der Waschzone E wurde in einem Wärmetauscher W2 kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf den Kolonnenkopf aufgegeben und im übrigen als Strom C₄H₁₀ abgezogen. Der Strom C₄H₁₀ enthielt vorliegend zu 95% Butane, d.h. 25,6 Gew.-% n-Butan, 69,4 Gew.-% i-Butan, Rest Verunreinigungen, überwiegend n-Buten, trans-Buten-2 und Wasser.

30

Der Sumpfstrom der Waschzone E, LM/C₄H₈ enthielt insbesondere mit Butenen und Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffen beladenes Lösungsmittel, mit folgender beispielhafter Zusammensetzung in Gew.-%:

35

- 12 -

	n-Butan	0,15
	i-Butan	0,30
	n-Buten	1,7
	i-Buten	2,1
5	trans-Buten-2	0,53
	cis-Buten-2	0,39
	Wasser	7,8
	NMP	87,3

10

Dieser Strom LM/C₄H₈ wurde als Feedstrom mit einer Temperatur von 55,4°C auf die vierte, d.h. oberste theoretische Trennstufe einer Ausgaserzone A aufgegeben. Der Kopfstrom der Ausgaserzone A wurde in einem Kondensator W6 kondensiert, teilweise als Rücklauf wieder auf die Ausgaserzone A aufgegeben und im übrigen als überwiegend

15 Butene enthaltender Strom C₄H₈ mit der nachstehend aufgeführten Zusammensetzung abgezogen.

Zusammensetzung des Stromes C₄H₈ in Gew.-%:

20

	n-Buten	32,5
	i-Buten	40,0
	trans-Buten-2	10,1
5	cis-Buten-2	7,3,
	Rest Verunreinigungen.	

30

Der Ausgaserzone A wird über den Sumpfverdampfer W5 Energie von außen zugeführt.

Der heiße Sumpfstrom LM aus der Ausgaserzone A, der überwiegend das Lösungsmittel enthielt, gab einen Teil seines Wärmeinhalts im Wärmetauscher W4 durch indirekten Wärmetausch an die Flüssigkeit ab, die von jeweils unterschiedlichen Trennstufen aus der Ausgaserzone A abgezogen und nach Erwärmung der Ausgaserzone A erneut zugeführt wurden. Beispielhaft wurden jeweils Flüssigkeitsströme von der ersten, zweiten, dritten

35 bzw. vierten theoretischen Trennstufe der Ausgaserzone A abgezogen und durch Wärmeintegration, d.h. durch indirekten Wärmetausch mit dem heißen, aus dem Sumpf der

- 13 -

Ausgaserzone A abgezogenen Lösungsmittelstrom LM erwärmt und erneut derselben theoretischen Trennstufe zugeführt.

- 5 Dabei ergab sich folgender Energiebedarf für die Zuführung zum Sumpfverdampfer W5 der Ausgaserzone A:

Ort der Wärmeintegration (theoretische Trennstufe)	Energiebedarf in Megawatt
1	10,7
2	7,0
3	6,2
4	6,4
Feedstrom	6,9

- 10 Die Versuche zeigen, daß der Wärmebedarf für die Anlage, d.h. die von außen zugeführte Energie, minimiert werden kann, sofern die Wärmeintegration auf der geeigneten theoretischen Trennstufe, vorliegend die dritte theoretische Trennstufe, die eine Stufe unterhalb der Zuführung des Feedstroms liegt, durchgeführt wird. Ungünstig ist ebenfalls eine Wärmeintegration in den Feedstrom.

15

BASF Aktiengesellschaft

30. April 2002
B01/0906 IB/HKE/arw**Patentansprüche**

5

1. Kontinuierliches Verfahren zur Gewinnung von Butenen aus einem Butane, Butene und gegebenenfalls Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffe enthaltenden C₄-Schnitt durch Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel (LM), wobei

10

in einer ersten Verfahrensstufe I in einer Waschzone (E), der der C₄-Schnitt gasförmig im unteren Bereich und das selektive Lösungsmittel (LM) flüssig im oberen Bereich derselben zugeführt werden, der C₄-Schnitt in einen die Butane enthaltenen Kopfstrom (C₄H₁₀) und einen Sumpfstrom (LM/C₄H₈), enthaltend das mit den Butenen und gegebenenfalls Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffe beladene selektiven Lösungsmittel aufgetrennt wird, und wobei der Sumpfstrom (LM/C₄H₈)

15

20

in einer zweiten Verfahrensstufe II in einer Ausgaserzone (A), der über einen Sumpfverdampfer (W5) Energie zugeführt wird, bei erhöhter Temperatur und gegebenenfalls erniedrigtem Druck gegenüber der Waschzone (E) in einen die Butene und gegebenenfalls Spuren sonstiger Kohlenwasserstoffe enthaltenden Kopfstrom (C₄H₈) und einen das selektive Lösungsmittel enthaltenden Sumpfstrom (LM) aufgetrennt wird, wobei die Wärme des Sumpfstroms aus der Ausgaserzone (A) zur Temperaturerhöhung in der Ausgaserzone (A) genutzt wird,

25

30

dadurch gekennzeichnet, dass aus der Ausgaserzone A von einer Trennstufe, die eine oder mehrere Trennstufen unterhalb der Zuführung des Sumpfstroms (LM/C₄H₈) aus der Waschzone (E) liegt, die Flüssigkeit oder ein Teilstrom der Flüssigkeit aus der Ausgaserzone (A) abgezogen, durch indirekten Wärmeaustausch mit dem heißen Sumpfstrom (LM) aus der Ausgaserzone (A) erwärmt und/oder verdampft und auf derselben Trennstufe oder oberhalb derselben in die Ausgaserzone A zurückgeführt wird, wobei die Trennstufe, von der die Flüssigkeit oder der Flüssigkeitsteilstrom abgezogen wird, dergestalt gewählt wird, dass der Gesamtenergiebedarf in den Verfahrensstufen I und II minimal ist.

35

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Verfahrensstufe I einen C₄-Schnitt aus einem FCC-Cracker, insbesondere mit 20 bis 70 Gew.-% Butanen, 30 bis 80 Gew.-% Butenen, Rest sonstige Kohlenwasserstoffe, bevorzugt

- 2 -

mit 42 Gew.-% Butanen, 56 Gew.-% Butenen und 2 Gew.-% sonstige Kohlenwasserstoffe, einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man in Verfahrensstufe I als C₄-Schnitt Raffinat 1 aus einer Butadienanlage einsetzt, bevorzugt unmittelbar, ohne weitere Zwischenbehandlung.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als selektives Lösungsmittel eine oder mehrere der Substanzen N-Methylpyrrolidon (NMP), Dimethylformamid, Acetonitril und Furfurol oder Mischungen einer oder mehrerer der vorstehend genannten Substanzen mit Colösungsmitteln einsetzt.
5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass man NMP mit 0 bis 20 Gew.-% Wasser, insbesondere mit 7 bis 10 Gew.-% Wasser, besonders bevorzugt mit 8,3 Gew.-% Wasser, einsetzt.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Rückführung der Flüssigkeit oder des Teilstroms der Flüssigkeit aus der Ausgaserzone (A) auf dieselbe Trennstufe erfolgt, von der die Flüssigkeit oder der Teilstrom der Flüssigkeit abgezogen wurde.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der abgezogene Flüssigkeitsstrom oder -teilstrom einer Entspannungsverdampfung unter Erhalt einer dampfförmigen und einer flüssigen Phase unterworfen wird und anschließend die dampfförmige und die flüssige Phase auf dieselbe Stufe zurückgeführt werden, von der der Flüssigkeitsstrom oder -teilstrom abgezogen wurde oder dass gegebenenfalls der dampfförmige Anteil des abgezogenen Flüssigkeitsstromes oder -teilstromes eine Stufe oberhalb der Stufe zugeführt wird, von der die Flüssigkeit oder der Teilstrom desselben abgezogen wurde.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, gekennzeichnet durch eine Anzahl von theoretischen Trennstufen von 10 bis 80, bevorzugt von 20 bis 30, insbesondere von 26 in der Waschzone (E) und von 1 bis 30, bevorzugt von 2 bis 8, insbesondere von 4, in der Ausgaserzone (A).

- 3 -

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Waschzone (E) und die Ausgaserzone (A) in einer einzigen Kolonne angeordnet sind.

BASF Aktiengesellschaft

30. April 2002
B01/0906 IB/HKE/arw**Zusammenfassung**

5

Es wird ein kontinuierliches Verfahren zur Gewinnung von Butenen aus einem Butane,
Butene und sonstige C_3 - C_5 -Kohlenwasserstoffe enthaltenden C_4 -Schnitt durch
10 Extraktivdestillation mit einem selektiven Lösungsmittel (LM) vorgeschlagen, mit

einer ersten Verfahrensstufe I in einer Waschzone (E) und

einer zweiten Verfahrensstufe II in einer Ausgaserzone (A),

15

wobei aus der Ausgaserzone (A) von einer Trennstufe, die eine oder mehrere Trennstufen
unterhalb der Zuführung des Sumpfstroms (LM/C_4H_8) aus der Waschzone (E) liegt, die
Flüssigkeit oder ein Teilstrom der Flüssigkeit aus der Ausgaserzone (A) abgezogen, durch
indirekten Wärmeaustausch mit dem heißen Sumpfstrom (LM) aus der Ausgaserzone (A)
20 erwärmt und/oder verdampft und auf derselben Trennstufe oder oberhalb derselben in die
Ausgaserzone A zurückgeführt wird, und die Trennstufe, von der die Flüssigkeit oder der
Flüssigkeitsteilstrom abgezogen wird, dergestalt gewählt wird, dass der
Gesamtenergiebedarf in den Verfahrensstufen I und II minimal ist.

35

(Figur 1)

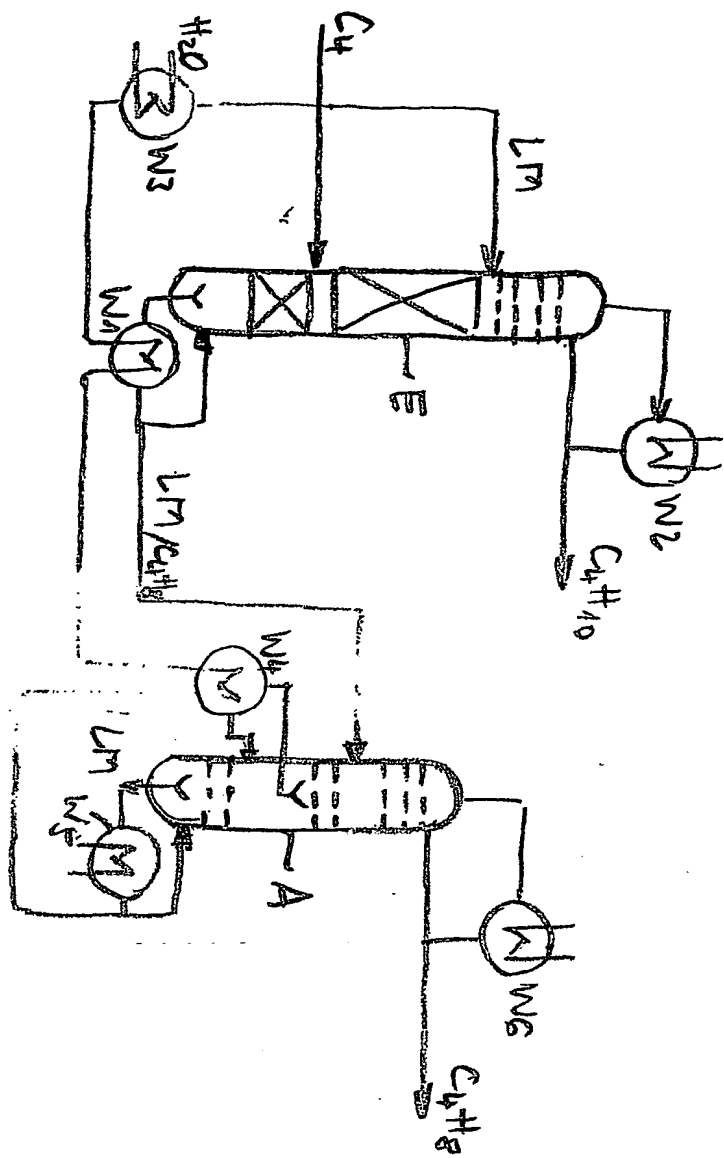


FIG. 1

FIG. 1

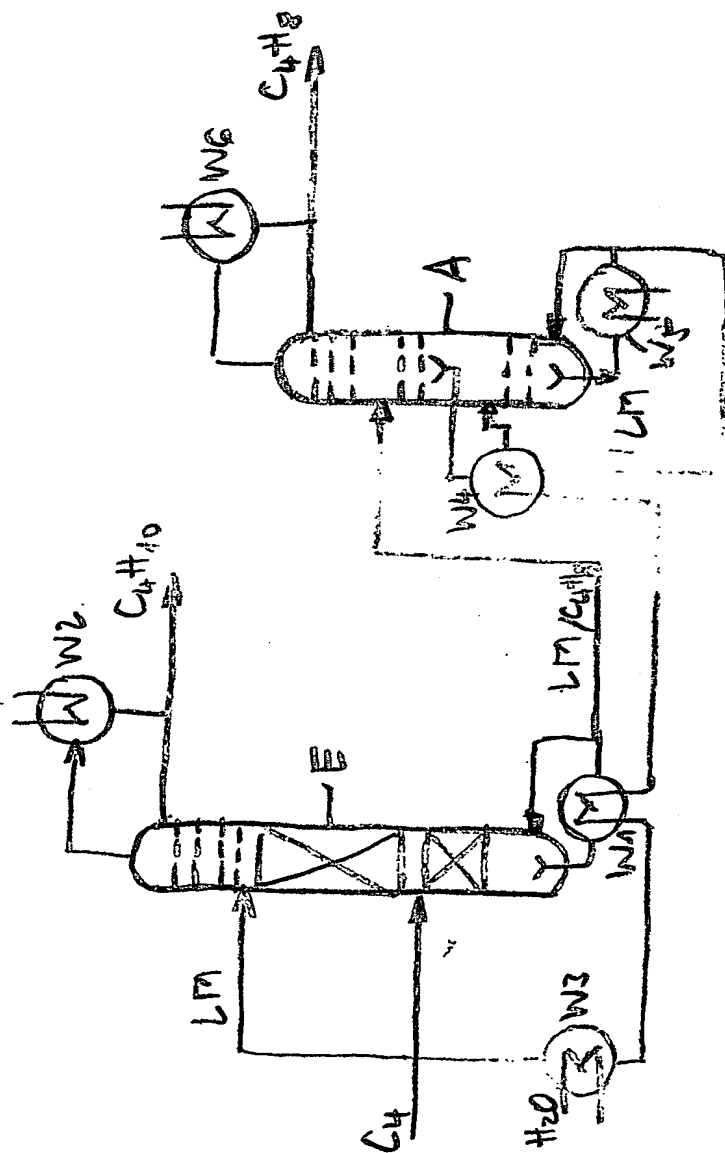
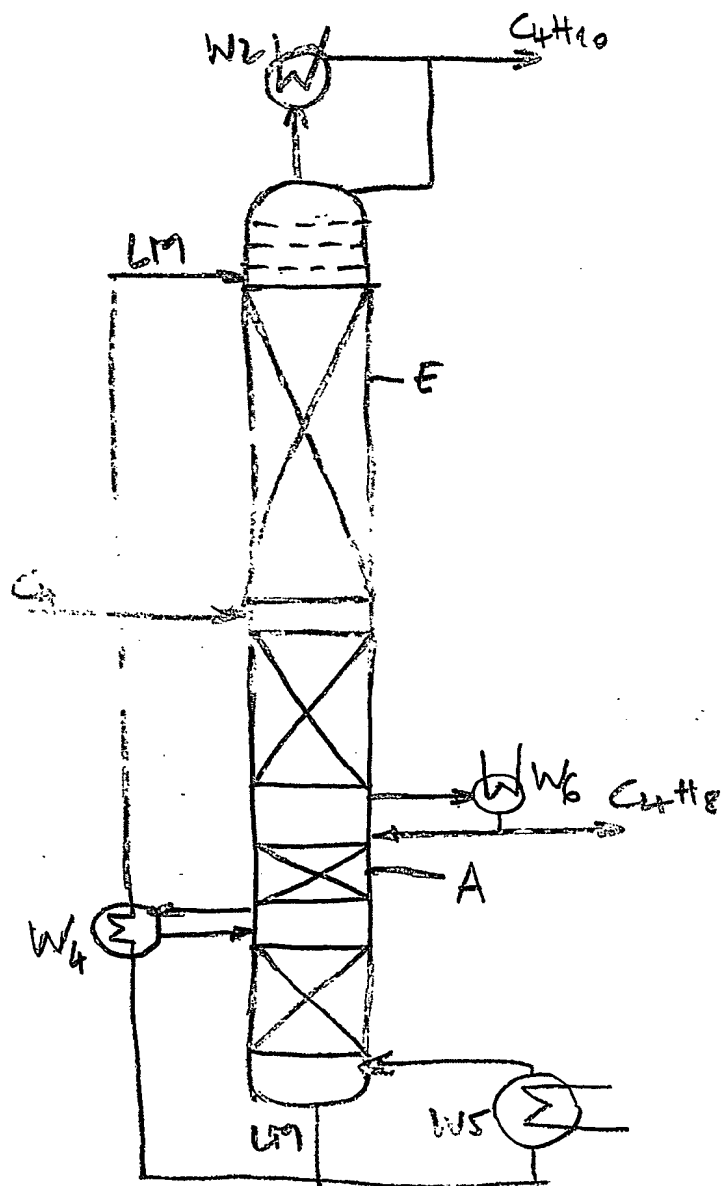


Fig. 2



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.